

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-080636

(43)Date of publication of application : 26.03.1999

(51)Int.Cl.

C09D 11/00
B41J 2/01

(21)Application number : 09-257958

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 08.09.1997

(72)Inventor : TERAOKA HISASHI
TAKIZAWA YOSHIHISA
OSUMI KOICHI
HATTORI YOSHIFUMI
KATSURAGI TAKASHI

(54) AQUEOUS PIGMENT INK, INK-JET RECORDING METHOD USING IT AND INK-JET RECORDING DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an aqueous pigment ink which, although containing carbon black as a coloring material, offers high printing density and a printed image with good image characteristics showing a complete resistance to water and light, has a high storage stability and is stably discharged without any clogging and an ink-jet recording method and device using ink.

SOLUTION: An aqueous pigment ink comprises at least a coloring material, a water-soluble organic solvent wherein this coloring material is dispersed and water. The coloring material comprises a self-dispersing carbon black, to the surface of which at least one hydrophilic group is bound directly or through other atomic groups. The average particle size A (nm) and the degree of blackness index B of the self-dispersing carbon black satisfy formulae $A \leq 20$ and $B/A \geq 5.0$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-80636

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月26日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

B 4 1 J 2/01

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数17 F D (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平9-257958

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月8日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 寺岡 恒

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 滝沢 吉久

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 大角 孝一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 吉田 勝広 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性顔料インク、これを用いたインクジェット記録方法及びインクジェット記録装置

(57) 【要約】

【課題】 カーボンブラックを色材とするインクでありながら、印字濃度が高く、完全耐水、完全耐光性を満たした画像特性に優れる画像が得られ、且つインクの保存安定性に優れ、目詰まりを生じることなく安定吐出が行なえる水性顔料インク、該インクを用いたインクジェット記録方法及び記録装置の提供。

【解決手段】 色材として少なくとも一種の親水性基が直接若しくは他の原子団を介してカーボンブラックの表面に結合された自己分散型カーボンブラックを含有する水性顔料インクにおいて、自己分散型カーボンブラックが、その平均粒子径をA (nm)、及び黒色度指数をBとした場合に、 $A \geq 20$ 、且つ $B/A \geq 5.0$ の関係を満たす自己分散型カーボンブラックである水性顔料インク、該インクを用いたインクジェット記録方法及びインクジェット記録装置。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも色材とこれを分散する水溶性有機溶剤と水とからなり、色材として少なくとも一種の親水性基が直接若しくは他の原子団を介してカーボンブラックの表面に結合された自己分散型カーボンブラックを含有する水性顔料インクにおいて、自己分散型カーボンブラックが、自己分散型カーボンブラックの平均粒子径をA (nm)、及び黒色度指数をBとした場合に、AとBとが下記の2式の間係を満たす自己分散型カーボンブラックであることを特徴とする水性顔料インク。

$$A \geq 20$$

$$B/A \geq 5.0$$

(上記式中の黒色度指数は、ニグロメーターによって測定した値である。)

【請求項2】 少なくとも色材とこれを分散する水溶性有機溶剤と水とからなり、色材として少なくとも一種の親水性基が直接若しくは他の原子団を介してカーボンブラックの表面に結合された自己分散型カーボンブラックを含有する水性顔料インクにおいて、自己分散型カーボンブラックが、自己分散型カーボンブラックの平均粒子径をA (nm)、及び黒色度指数をBとした場合に、AとBとが下記の2式の間係を満たす自己分散型カーボンブラックであることを特徴とする水性顔料インク。

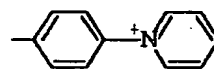
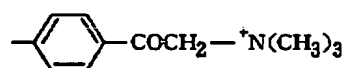
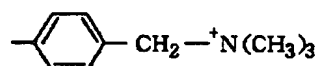
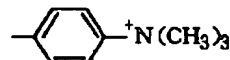
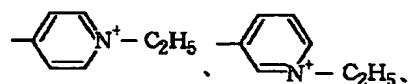
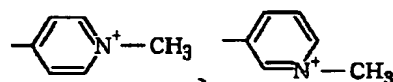
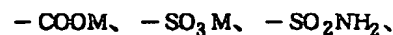
$$A \geq 20$$

$$B/A \geq 10.0$$

(上記式中の黒色度指数は、ニグロメーターによって測定した値である。)

【請求項3】 親水性基が、下記に示す親水性基の中から選択される少なくとも一種であり、他の原子団が、炭素数1～12のアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基又は置換基を有してもよいナフチル基である請求項1又は請求項2に記載の水性顔料インク。

【化1】



(但し、式中のMは、水素原子、アルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを表わし、Rは、炭素原子数1～12のアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基又は置換基を有してもよいナフチル基を表わす。)

【請求項4】 親水性基が、塩基性基である請求項1又は請求項2に記載の水性顔料インク。

【請求項5】 インクを記録信号に応じてオリフィスから吐出させて、被記録材に記録を行うインクジェット記録方法において、インクが請求項1～請求項4のいずれかに記載のインクであることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項6】 インクに熱エネルギーを作用させてインクを吐出する請求項5に記載のインクジェット記録方法。

【請求項7】 インクを収容したインク収容部、該インクを吐出させるためのヘッド部を備えた記録ユニットにおいて、上記インクが請求項1～4のいずれかに記載のインクであることを特徴とする記録ユニット。

【請求項8】 ヘッド部がインクに熱エネルギーを作用させてインクを吐出させるヘッドである請求項7に記載の記録ユニット。

【請求項9】 インク収容部がポリウレタン、セルロース、ポリビニルアセテート又はポリオレフィン系樹脂で形成されている請求項7に記載の記録ユニット。

【請求項10】 インクを収容したインク収容部を備えたインクカートリッジにおいて、上記インクが請求項1～請求項4のいずれかに記載のインクであることを特徴とするインクカートリッジ。

【請求項11】 インク収容部がポリオレフィンで形成された接液面を有する請求項10に記載のインカートリッジ。

【請求項12】 インクを収容したインク収容部、該インクを吐出させるためのヘッド部を有する記録ユニットを備えたインクジェット記録装置において、上記インクが請求項1～請求項4のいずれかに記載のインクであることを特徴とするインクジェット記録装置。

【請求項13】 ヘッド部がインクに熱エネルギーを作用させてインクを吐出させるヘッドである請求項12に記載のインクジェット記録装置。

【請求項14】 インク収容部がポリウレタン、セルロース、ポリビニルアセテート又はポリオレフィン系樹脂で形成されている請求項12に記載のインクジェット記録装置。

【請求項15】 インクを吐出するための記録ヘッド、インクを収容したインク収容部を備えたインカートリッジ及びインカートリッジから記録ヘッドにインクを供給するためのインク供給部を備えたインクジェット記録装置において、上記インクが請求項1～請求項4のいずれかに記載のインクであることを特徴とするインクジェット記録装置。

【請求項16】 記録ヘッドが、インクに熱エネルギーを作用させてインクを吐出させるヘッドである請求項15に記載のインクジェット記録装置。

【請求項17】 インク収容部がポリオレフィンで形成された接液面を有する請求項15に記載のインクジェット記録装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性顔料インク、インクジェット記録方法及びインクジェット記録装置に関し、更に詳しくは、インクジェット記録に適した自己分散型カーボンブラックを色材として用いた水性顔料インク、該インクを用いたインクジェット記録方法及びインクジェット記録装置に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、印刷インクの黒色着色剤として、耐水性や耐光性等の堅牢性に優れたカーボンブラックが広く用いられているが、カーボンブラックを水性インクの着色剤（色材）として用いるためには、水性媒体中にカーボンブラックを安定して分散させることが要求される。これに対し、カーボンブラックは、一般的には分散性がよくないため、均一分散系を得る手段として、インクに分散剤を添加してカーボンブラックを水性媒体中に分散させる方法が採られている。しかしながら、この分散剤を使用する方法によっても十分に満足し得る分散性が得られず、このため、特にカーボンブラックを分散させたインクでは長期保存安定性に劣るという問題があった。

【0003】一方、一般に、インクがインクジェット記録に良好に用いられるためには、インクジェット記録ヘッドの微細な先端からインクが安定な液滴となって吐出されることが要求される。このため、インクジェット記録用インクには、インクジェット記録ヘッドのオリフィスの乾燥によってインクの固化等が発生しないこと等の性能が必要となる。しかしながら、上記した分散剤が含有されたインクをインクジェット記録に用いた場合には、分散剤を形成している高分子材料がオリフィス等に付着した後、再溶解されずに、目詰まりや液滴の不吐出等を生じることがある。又、分散剤を含む水性顔料インクは粘稠であり、長時間にわたる連続吐出及び高速印字を行う際にノズル先端までの経路で抵抗を生じ、吐出が不安定になってスムーズな記録が困難になるという問題もあった。又、通常の場合と同様に、インクジェット記録によって黒色印字を行う上での十分な画像濃度が求められるため、インク中に含有させるカーボンブラックに対して、ある程度の濃度が要求される。

【0004】これに対し、上記したカーボンブラックの良好な分散を目的として分散剤が含有されているインクの抱える種々の問題を解決するため、以下のような報告がされている。例えば、特開平3-234772号公報や、特開平5-202324号公報や、特開平6-1936号公報には、顔料の最大粒径や、平均粒径、粒径分布等を規定したインクが記載されている。又、特開平8-151546号公報には、粒径の異なるカーボンブラックを使用し、その比率を限定したインクが記載されている。又、特開平3-134073号公報には、保存安定性、バブルジェット記録装置における吐出性に優れた分散体が得られ易いインクジェット用インクが記載されている。

【0005】更に、特開平5-186704号公報や特開平8-3498号公報には、カーボンブラックの表面に水溶性基を導入することによって、分散剤を使用することなく、インク中に、カーボンブラックを安定に分散させることができる自己分散型カーボンブラックが記載されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記した特開平3-234772号公報、特開平5-202324号公報及び特開平6-1936号公報に記載されているような、顔料の粒径等を規定したインクの場合には、保存安定性、分散安定性はよくても、樹脂或いは分散剤が含有されているために、目詰まりや液滴の不吐出等が生じる場合があったり、長時間にわたる連続吐出及び高速印字を行う際に、ノズル先端までの経路で抵抗を起こして吐出が不安定になって、スムーズな記録が困難になる場合がある。

【0007】又、上記した特開平8-151546号公報に記載されているようなインクの場合も、樹脂或いは

分散剤を含有しているために、目詰まりや液滴の不吐出等が生じる場合があったり、長時間にわたる連続吐出及び高速印字を行う際に、ノズル先端までの経路で抵抗を起こし、吐出が不安定になり、スムーズな記録が困難になる場合があった。更に、長期保存後に、カーボンブラックの粒径の大きいものと小さいものとが分離してしまい、得られる画像の濃度が異なってしまうという問題が生じる場合もあった。又、上記した特開平3-134073号公報に記載されているインクは、確かに保存安定性及びバブルジェット記録装置における吐出性に優れた分散体を得易いが、印字濃度が不足しがちになり、印字品位に優れた高濃度画像が得られにくいという問題があった。

【0008】又、先に挙げた分散剤を使用しない特開平5-186704号公報や特開平8-3498号公報に記載されているインクの場合には、目詰まりや液滴の不吐出の問題や、長時間にわたる連続吐出及び高速印字を行う際に分散剤を含有しているインクで生じていた、ノズル先端までの経路で抵抗を起こして吐出が不安定になってスムーズな記録が困難になるといった問題はないが、高い印字濃度の確保と保存安定性の両立が図れない場合がある。即ち、自己分散型のカーボンブラックを使用したインクの場合には、カーボンブラックの粒径が大き過ぎると、長期間保存した場合にカーボンブラック粒子が沈降してしまうことがあったり、又、粒径が小さ過ぎると印字濃度が低過ぎたりすることが生じる。

【0009】従って、本発明の目的は、カーボンブラックを色材とするインクでありながら、インクジェット記録に用いた場合に、印字濃度が高く、印字品位が良好で、且つ、完全耐水、完全耐光性を満たした画像特性に優れた画像が得られ、更に、インクの保存安定性に優れ、同時に、目詰まりを生じることなく、安定吐出を行うことができる水性顔料インク、該インクを用いたインクジェット記録方法及びインクジェット記録装置を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的は以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、少なくとも色材とこれを分散する水溶性有機溶剤と水とからなり、色材として少なくとも一種の親水性基が直接若しくは他の原子団を介してカーボンブラックの表面に結合された自己分散型カーボンブラックを含有する水性顔料インクにおいて、自己分散型カーボンブラックが、自己分散型カーボンブラックの平均粒子径を A (nm)、及び黒色度指数を B とした場合に、 A と B とが下記の2式の関係を満たす自己分散型カーボンブラックであることを特徴とする水性顔料インク、該インクを用いたインクジェット記録方法及びインクジェット記録装置である。

$$A \geq 20$$

$$B/A \geq 5.0$$

(上記式中の黒色度指数は、ニグロメーターによって測定した値である。)

【0011】先に述べたように、通常、水性顔料インクの場合は、インク中に顔料を分散させるために何らかの分散剤を添加するため、インクジェット記録に利用した場合においては、この分散剤を含むことによる弊害が生じ易い。例えば、高分子型の分散剤を用いた場合には、ヘッド部のフェイス面が濡れ易くなったり、目詰まりが起こったりする。又、界面活性剤型の分散剤を用いた場合には、得られる画像の印字濃度が不十分で印字品位に劣ったり、更に、ヘッド部のフェイス面が濡れ易い等の問題がある。

【0012】これに対し、上記した本発明のインクジェット記録方法及びインクジェット記録装置で使用するブラックインク中に含有している特定のカーボンブラックの場合には、分散剤を含有させなくても、カーボンブラック自体がインク中に所謂自己分散するので、分散剤を含むことによる上記に挙げた弊害を生じることにはない。即ち、本発明で使用するカーボンブラックは、その表面に、少なくとも一種の親水性基が直接若しくは他の原子団を介して結合されているので、これらの親水性基の働きによって、インク中において、カーボンブラック自体が水等の水性媒体中に対して安定した分散状態を保つことができるので、顔料をインク中に分散させるための分散剤を特に必要としない。この結果、先に挙げたような、インク中に分散剤を含むことに起因する弊害を生じない。

【0013】しかしながら、先に述べたように、自己分散型のカーボンブラックを使用したインクの場合には、カーボンブラックの粒径が大き過ぎると、長期間保存した場合にカーボンブラック粒子が沈降してしまうことがあったり、又、粒径が小さ過ぎると印字濃度が低過ぎたりすることがあり、保存安定性と高い印字濃度の両立の問題があった。

【0014】本発明者らは、上記した従来技術の課題を解決すべく、鋭意研究の結果、カーボンブラックの平均粒子径を A (nm)とし、カーボンブラックの黒色度指数を B とした場合に、 A と B との間に下記の関係が成立すれば、当該インクを使用してインクジェット記録を行った場合に、高い印字濃度を有する高品位画像が得られ、且つ、インクを長期間保存した場合において、カーボンブラック粒子が沈降してインクの保存安定性が損なわれるといった問題も生じないことを知見して本発明に至った。

$$A \geq 20$$

$$B/A \geq 5.0$$

更に、本発明者らの検討によれば、カーボンブラックの平均粒子径 A (nm)と、黒色度指数 B との間に、下記の関係が成立すれば、当該インクを使用してインクジェット記録を行った場合に、より高印字濃度の高品位画像

が得られ、且つ、インクの長期間保存安定性も確保されることを知見して本発明に至った。

$A \geq 20$

$B/A \geq 10.0$

【0015】

【発明の実施の形態】次に、好ましい実施の形態を挙げ、本発明をより詳細に説明する。本発明の水性顔料インクが上記した優れた作用が得られる理由としては、以下のように考えている。まず、カーボンブラックの平均粒子径Aが20nm未満では充分な印字濃度の画像を得ることができない。しかし、カーボンブラックの平均粒径が20nm以上で、画像を形成した場合に充分な印字濃度を発現し得る大きさを有していても、カーボンブラックの粒子が大き過ぎると、特に、分散剤を使用していない自己分散型のカーボンブラックにおいては、分散安定性を確保することができず、長期間保存した場合等にカーボンブラック粒子が沈降してしまうことが生じる。

【0016】一方、カーボンブラックの黒色度は、一般に、カーボンブラックの粒子径が小さく、凝集体が小さいものほど高い黒色度を示すが、インクジェット用インクのようにカーボンブラックを分散させた系においては、カーボンブラックの表面性状(pH、揮発分)も黒色度に大きな影響を示す。又、必ずしも黒色度の高いカーボンブラックが、高い隠蔽力や高い印字濃度を有する画像を形成することができるとは限らないことが知られている。これらのことに対し、本発明者らが種々検討したところ、自己分散型カーボンブラックの平均粒径Aと、該カーボンブラックの黒色度指数Bとの比の値B/Aが、インクジェット用インク中におけるカーボンブラックの分散安定性と、画像を形成した場合に発現する印字濃度との間に関連性を有していることを知見した。そこで、本発明においては、自己分散型カーボンブラックの黒色度指数Bとカーボンブラックの平均粒径Aとの比の値B/Aを採用し、インクジェット用インク中におけるカーボンブラックの分散安定性と、画像を形成した場合における高い印字濃度の発現との両立を図ることのできる自己分散型カーボンブラックの条件について種々検討を行った。

【0017】この結果、カーボンブラックの平均粒径が20nm以上で、且つB/Aの値が5.0以上、更に好ましくは10.0以上の自己分散型カーボンブラックをインクジェット用インクの顔料として用いれば、分散剤を含むことに起因する弊害がなく、しかも、自己分散型カーボンブラックの分散安定性が長期間に亘って確保されると共に、画像を形成した場合に充分な印字濃度を発現し得るインクが得られることがわかった。即ち、カーボンブラックの平均粒子径Aが20nm未満では充分な印字濃度の画像を得ることができず、又、自己分散型カーボンブラックの平均粒子径Aが20nm以上であって

も、B/Aの値が5.0未満の場合には、分散安定性を確保すると充分な印字濃度を発現し得るインクが得られず、充分な印字濃度を発現し得るインクとすると、カーボンブラックの粒子が大き過ぎるために分散安定性を確保することができず、カーボンブラック粒子が沈降してしまう場合が生じる。

【0018】ここで、上記でいう自己分散型カーボンブラックの平均粒子径A(nm)とは、以下に説明する方法によって得られる平均粒子径である。即ち、本発明において使用する平均粒子径Aの値は、Endterの装置によって測定される。

【0019】又、本発明において使用する自己分散型カーボンブラックの黒色度指数Bとは、ニグロメーターによる測定で求められる。即ち、アマニ油で練ったカーボンブラックによる光源からの反射光が鍍銀しない部分を通った光と、鍍銀部分によって反射された光との明るさが一致した時の目盛りを読む方法である。

【0020】以下、本発明の水性顔料インクを構成する各材料について説明する。本発明の水性顔料インクを構成する色材としては、上記した関係を満足する平均粒子径A(nm)及び黒色度指数Bを有する下記のような構成の自己分散型のカーボンブラックを使用する。即ち、本発明においては、少なくとも一種の親水基がカーボンブラックの表面に直接若しくは他の原子団を介して結合した自己分散型のカーボンブラックを用いる。この結果、従来のインクのようにカーボンブラックを分散させるための分散剤が不要となる。本発明で使用する自己分散型のカーボンブラックとしては、イオン性を有するものが好ましく、例えば、アニオン性に帯電したものやカチオン性に帯電したものが好適である。

【0021】アニオン性に帯電したカーボンブラック表面に結合されている親水性基としては、例えば、 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 、 $-PO_3HM$ 、 $-PO_3M_2$ 、 $-SO_2NH_2$ 、 $-SO_2NHCOR$ (但し、式中のMは水素原子、アルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを表わし、Rは炭素原子数1~12のアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基又は置換基を有してもよいナフチル基を表わす。)等が挙げられる。本発明においては、これらの中でも特に、 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ がカーボンブラック表面に結合されたものを用いることが好ましい。

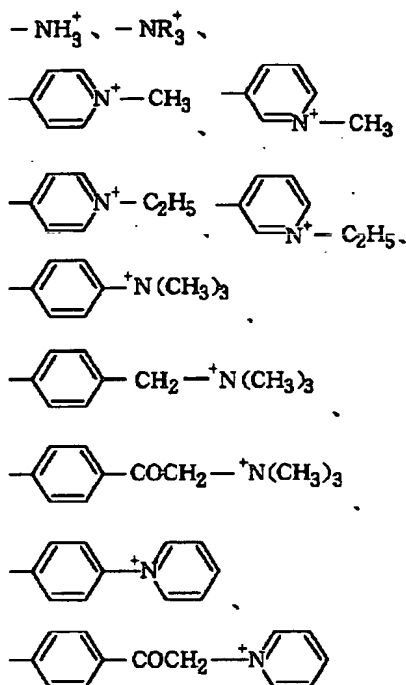
【0022】又、上記親水性基中の「M」は、アルカリ金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられ、有機アンモニウムとしては、モノ乃至トリメチルアンモニウム、モノ乃至トリエチルアンモニウム、モノ乃至トリメタノールアンモニウムが挙げられる。アニオン性に帯電したカーボンブラックを得る方法としては、カーボンブラック表面に $-COONa$ を導入する方法として、例えば、カーボンブラックを次亜塩素酸ソーダで酸化処理する方法が挙げられるが、勿論、本

発明はこれらに限定されるわけではない。

【0023】カチオン性に帯電したカーボンブラック表面に結合されている親水性基としては、例えば、第4級アンモニウム基が好ましく、より好ましくは、下記に挙げる第4級アンモニウム基が挙げられ、本発明においては、これらのいずれかがカーボンブラック表面に結合されたものが色材として好ましく使用される。

【0024】

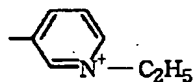
【化2】



【0025】上記した様な親水基が結合されたカチオン性の自己分散型カーボンブラックを製造する方法としては、例えば、下記に示す構造のN-エチルピリジル基を結合させる方法としては、カーボンブラックを3-アミノ-N-エチルピリジウムブロマイドで処理する方法が挙げられるが、勿論、本発明はこれに限定されない。

【0026】

【化3】

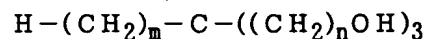


【0027】又、本発明においては、上記に挙げた様な親水性基が、他の原子団を介してカーボンブラックの表面に結合されていてもよい。他の原子団としては、例えば、炭素原子数1~12のアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基又は置換基を有してもよいナフチル基が挙げられる。上記した親水性基が他の原子団を介してカーボンブラックの表面に結合する場合の具体例としては、例えば、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{COOM}$ 、 $-\text{PhSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}_3^+$ 等が挙げられるが、勿論、本発明はこれらに限定されない。

【0028】本発明の水性顔料インクに用いる自己分散型カーボンブラックは、カーボンブラック表面の親水性基によってカチオン性もしくはアニオン性に帯電しており、そのイオンの反発によって水分散性を有し、又、その親水性基により親水性も向上している。そのため、長期間放置されても、顔料の粒径や粘度が増大したりすることなく水性媒体中に安定して分散された水性顔料インクが得られる。

【0029】又、本発明において、上記した自己分散型カーボンブラックは、1種類に限定されるものではなく、2種以上を混合して使用して色調を調整してもよい。又、本発明の顔料インク中における自己分散型カーボンブラックの添加量としては、インク全重量に対して、好ましくは0.1~15重量%、より好ましくは1~10重量%の範囲とする。更に、自己分散型カーボンブラックに加えて染料を使用してインクの色調を調整してもよい。

【0030】又、本発明の水性顔料インクには保湿剤として下記一般式で表される化合物を含有してもよい。



(上記式中、m及びnは、それぞれ1~5の整数を表わす。)

上記したような保湿剤の含有量としては、水性顔料インク全量に対して、好ましくは1~30重量%、より好ましくは1~10重量%の範囲である。

【0031】本発明の水性顔料インクに含まれる水性媒体は、水と水溶性有機溶剤との混合溶媒からなるが、水溶性有機溶剤としては、インクの乾燥防止効果を有するものが特に好ましく、又、水は、種々のイオンを含有する一般の水ではなく、脱イオン水を使用することが望ましい。

【0032】本発明で使用する水溶性有機溶剤としては、具体的には、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、n-ペンタノール等の炭素数1~5のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のオキシエチレン又はオキシプロピレン共重合体；エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール等のアルキレン基が2~6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類；グリセリン；トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン；エチレングリ

コールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の低級アルキルエーテル類；トリエチレングリコールジメチル（又はエチル）エーテル、テトラエチレングリコールジメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級ジアルキルエーテル類；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類；スルホラン、N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。上記のごとき水溶性有機溶剤は、単独でも或いは混合物としても使用することができる。

【0033】本発明の水溶性インク中に含有される上記したような水溶性有機溶剤の含有量は、特に限定されないが、インク全重量に対して、好ましくは3～50重量%の範囲である。又、インクに含有される水の含有量は、インク全重量に対して、好ましくは50～95重量%の範囲である。又、本発明の水溶性インクは、所望の物性値を有するインクとするために、上記した成分の他に必要に応じて、消泡剤、防腐剤、防カビ剤等を添加することができ、更に、市販の水溶性染料等を添加することもできる。

【0034】以上のように本発明の水溶性インクは、インクジェット記録で用いられる際に、特に効果的である。インクジェット記録方法としては、インクに力学的エネルギーを作用させてインクを吐出する記録方法、及びインクに熱エネルギーを加えてインクの発泡によりインクを吐出するインクジェット記録方法があり、それらのインクジェット記録方法に本発明の水溶性インクは特に好適である。

【0035】次に、上記した本発明の水溶性インクを用いて記録を行うのに好適な、本発明のインクジェット記録装置の一例を以下に説明する。先ず、熱エネルギーを利用したインクジェット記録装置の主要部であるヘッド構成の一例を図1及び図2に示す。図1は、インク流路に沿ったヘッド13の断面図であり、図2は図1のA-B線での切断断面図である。ヘッド13はインクを通す流路（ノズル）14を有するガラス、セラミック、シリコン又はプラスチック板等と発熱素子基板15とを接合して得られる。発熱素子基板15は酸化シリコン、窒化シリコン、炭化シリコン等で形成される保護層16、アルミニウム、金、アルミニウム-銅合金等で形成される電極17-1及び17-2、 HfB_2 、 TaN 、 $TaAl$ 等の高融点材料から形成される発熱抵抗体層18、熱酸化シリコン、酸化アルミニウム等で形成される蓄熱層19、シリコン、アルミニウム、窒化アルミニウム等の放熱性のよい材料で形成される基板20よりなっている。

【0036】上記ヘッド13の電極17-1及び17-

2にパルス状の電気信号が印加されると、発熱素子基板15のnで示される領域が急速に発熱し、この表面に接しているインク21に気泡が発生し、その圧力でメニスカス23が突出し、インク21がヘッドのノズル14を通して吐出し、吐出オリフィス22よりインク小滴24となり、被記録材25に向かって飛翔する。図3には、図1に示したヘッドを多数並べたマルチヘッドの一例の外観図を示す。このマルチヘッドは、マルチノズル26を有するガラス板27と、図1に説明したものと同一ような発熱ヘッド28を接着して作られている。

【0037】図4に、このヘッドを組み込んだインクジェット記録装置の一例を示す。図4において、61はワイピング部材としてのブレードであり、その一端はブレード保持部材によって保持固定されており、カンチレバーの形態をなす。ブレード61は記録ヘッド65による記録領域に隣接した位置に配置され、又、本例の場合、記録ヘッド65の移動経路中に突出した形態で保持される。

【0038】62は記録ヘッド65の突出口面のキャップであり、ブレード61に隣接するホームポジションに配置され、記録ヘッド65の移動方向と垂直な方向に移動して、インク吐出口面と当接し、キャッピングを行う構成を備える。更に、63はブレード61に隣接して設けられるインク吸収体であり、ブレード61と同様、記録ヘッド65の移動経路中に突出した形態で保持される。上記ブレード61、キャップ62及びインク吸収体63によって吐出回復部64が構成され、ブレード61及びインク吸収体63によって吐出口面に水分、塵埃等の除去が行われる。

【0039】65は、吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する被記録材にインクを吐出して記録を行う記録ヘッド、66は記録ヘッド65を搭載して記録ヘッド65の移動を行うためのキャリッジである。キャリッジ66はガイド軸67と摺動可能に係合し、キャリッジ66の一部はモーター68によって駆動されるベルト69と接続（不図示）している。これによりキャリッジ66はガイド軸67に沿った移動が可能となり、記録ヘッド65による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。

【0040】51は被記録材を挿入するための紙給部、52は不図示のモーターにより駆動される紙送りローラーである。これらの構成により記録ヘッドの65吐出口面と対向する位置へ被記録材が給紙され、記録が進行するにつれて排紙ローラー53を配した排紙部へ排紙される。以上の構成において記録ヘッド65が記録終了してホームポジションへ戻る際、吐出回復部64のキャップ62は記録ヘッド65の移動経路から退避しているが、ブレード61は移動経路中に突出している。その結果、記録ヘッド65の吐出口がワイピングされる。

【0041】尚、キャップ62が記録ヘッド65の吐出

面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ62は記録ヘッドの移動経路中に突出するように移動する。記録ヘッド65がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ62及びブレード61は上記したワイピングの時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても記録ヘッド65の吐出口面はワイピングされる。上述の記録ヘッドのホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりでなく、記録ヘッドが記録のために記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行われる。

【0042】図5は、記録ヘッドにインク供給部材、例えば、チューブを介して供給されるインクを収容したインクカートリッジの一例を示す図である。ここで40は供給用インクを収容したインク収容部、例えば、インク袋であり、その先端にはゴム製の栓42が設けられている。この栓42に針（不図示）を挿入することにより、インク袋40中のインクをヘッドに供給可能にする。44は廃インクを受容するインク吸収体である。インク収容部としてはインクとの接液面がポリオレフィン、特にポリエチレンで形成されているものが好ましい。

【0043】本発明で使用されるインクジェット記録装置としては、上述のようにヘッドとインクカートリッジとが別体となったものに限らず、図6に示すようなそれらが一体となったものにも好適に用いられる。図6において、70は記録ユニットであり、この中にはインクを収容したインク収容部、例えば、インク吸収体が収納されており、かかるインク吸収体中のインクが複数オリフィスを有するヘッド部71から液滴として吐出される構成になっている。インク吸収体の材料としてはポリウレタン、セルロース、ポリビニルアセテート又はポリオレフィン系樹脂を用いることが本発明にとって好ましい。又、インク吸収体を用いず、インク収容部が内部にパネ等を仕込んだインク袋であるような構造でもよい。72はカートリッジ内部を大気に連通させるための大気連通口である。この記録ユニット70は図4に示す記録ヘッド65に換えて用いられるものであって、キャリッジ66に対して着脱自在になっている。

【0044】次に、力学的エネルギーを利用したインクジェット記録装置の好ましい一例としては、複数のノズルを有するノズル形成基板と、ノズルに対向して配置される圧電材料と導電材料からなる圧力発生素子と、この圧力発生素子の周囲を満たすインクを備え、印加電圧により圧力発生素子を変位させ、インクの小液滴をノズルから吐出させるオンデマンドインクジェット記録装置を挙げることができる。その記録装置の主要部である記録ヘッドの構成の一例を図7に示す。

- ・顔料分散液1
- ・トリメチロールプロパン
- ・グリセリン

【0045】ヘッドは、インク室（不図示）に連通したインク流路80と、所望の体積のインク滴を吐出するためのオリフィスプレート81と、インクに直接圧力を作用させる振動板82と、この振動板82に接合され、電気信号により変位する圧電素子83と、オリフィスプレート81、振動板82等を支持固定するための基板84とから構成されている。

【0046】図7において、インク流路80は、感光性樹脂等で形成され、オリフィスプレート81は、ステンレス、ニッケル等の金属を電鍍やプレス加工による穴あけ等により吐出口85が形成され、振動板82はステンレス、ニッケル、チタン等の金属フィルム及び高弾性樹脂フィルム等で形成され、圧電素子83は、チタン酸バリウム、PZT等の誘電体材料で形成される。以上のような構成の記録ヘッドは、圧電素子83にパルス状の電圧を与え、歪み応力を発生させ、そのエネルギーが圧電素子83に接合された振動板を変形させ、インク流路80内のインクを垂直に加圧しインク滴（不図示）をオリフィスプレート81の吐出口85より吐出して記録を行うように動作する。このような記録ヘッドは、図4に示したものと同様なインクジェット記録装置に組み込んで使用される。インクジェット記録装置の細部の動作は、先述と同様に行うもので差しつかえない。

【0047】

【実施例】次に、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記実施例により限定されるものではない。尚、文中「部」及び「%」とあるのは、特に断りのない限り重量基準である。

【0048】＜実施例1＞

（顔料分散液1の作製）市販の酸性カーボンブラックPEERLESS MK II（コロンビアン社製）を一般的な次亜鉛素酸処理を行い、得られた顔料粒子を十分に水洗した。この顔料ウェットケーキを水に再分散し、電導度0.2 μ Sまで逆浸透膜で脱塩した。更に、この顔料分散液を顔料濃度10重量%に濃縮し、酸処理することにより、カーボンブラックの表面に-COONa基が結合されたアニオン性の自己分散型カーボンブラックが分散された顔料分散液1を得た。上記のようにして得られた自己分散型カーボンブラックの平均粒子径Aは26nmであった。又、先に述べた方法によって黒色度指数Bを測定したところ、160であった。これらの値からB/Aの値を算出したところ、6.15であった。

【0049】（インク1の作製）以下の成分を混合し、充分攪拌して溶解させた後、ポアサイズ3.0 μ mのマイクロフィルター（富士写真フィルム製）にて加圧濾過してインク1を調製した。

30部
6部
6部

・ジエチレングリコール	6部
・イソプロピルアルコール	4部
・水	48部

【0050】＜実施例2＞

（顔料分散液2の作製）市販の酸性カーボンブラック RAVEN 11（コロンビアン社製）を一般的な次亜鉛素酸処理を行い、得られた顔料粒子を十分に水洗した。この顔料ウェットケーキを水に再分散し、電導度0.2 μ Sまで逆浸透膜で脱塩した。更に、この顔料分散液を顔料濃度10重量%に濃縮し、酸処理することにより、カーボンブラックの表面に-COONa基が結合されたアニオン性の自己分散型カーボンブラックが分散された

・顔料分散液2
・トリメチロールプロパン
・イソプロピルアルコール
・グリセリン
・チオジグリコール
・水

【0052】＜比較例1＞

（顔料分散液3の作製）市販の酸性カーボンブラック STATEX（コロンビアン社製）を一般的な次亜鉛素酸処理を行い、得られた顔料粒子を十分に水洗した。この顔料ウェットケーキを水に再分散し、電導度0.2 μ Sまで逆浸透膜で脱塩した。更に、この顔料分散液を顔料濃度10重量%に濃縮し、酸処理することにより、カーボンブラックの表面に-COONa基が結合されたアニオン性の自己分散型カーボンブラックが分散された顔料

・顔料分散液3
・トリメチロールプロパン
・グリセリン
・ジエチレングリコール
・イソプロピルアルコール
・水

【0054】＜比較例2＞

（顔料分散液4の作製）市販の酸性カーボンブラック STATEX F-12（デグサ社製）を一般的な次亜鉛素酸処理を行い、得られた顔料粒子を十分に水洗した。この顔料ウェットケーキを水に再分散し、電導度0.2 μ Sまで逆浸透膜で脱塩した。更に、この顔料分散液を顔料濃度10重量%に濃縮し、酸処理することにより、カーボンブラックの表面に-COONa基が結合されたアニオン性の自己分散型カーボンブラックが分散された

・顔料分散液4
・トリメチロールプロパン
・イソプロピルアルコール
・グリセリン
・チオジグリコール
・水

【0056】

顔料分散液2を得た。上記のようにして得られた自己分散型カーボンブラックの平均粒子径Aは25nmであった。又、先に述べた方法によって黒色度指数Bを測定したところ、160であった。これらの値からB/Aの値を算出したところ、6.4であった。

【0051】（インク2の作製）以下の成分を混合し、充分攪拌して溶解させた後、ポアサイズ3.0 μ mのマイクロフィルター（富士写真フィルム製）にて加圧濾過してインク2を調製した。

30部
5部
3部
6部
6部
50部

分散液3を得た。上記のようにして得られた自己分散型カーボンブラックの平均粒子径Aは54nmであった。又、先に述べた方法によって黒色度指数Bを測定したところ、95であった。これらの値からB/Aの値を算出したところ、1.76であった。

【0053】（インク3の作製）以下の成分を混合し、充分攪拌して溶解させた後、ポアサイズ3.0 μ mのマイクロフィルター（富士写真フィルム製）にて加圧濾過してインク3を調製した。

30部
6部
6部
6部
4部
48部

顔料分散液4を得た。上記のようにして得られた自己分散型カーボンブラックの平均粒子径Aは29nmであった。又、先に述べた方法によって黒色度指数Bを測定したところ、13.0であった。これらの値からB/Aの値を算出したところ、4.48であった。

【0055】（インク4の作製）以下の成分を混合し、充分攪拌して溶解させた後、ポアサイズ3.0 μ mのマイクロフィルター（富士写真フィルム製）にて加圧濾過してインク4を調製した。

30部
5部
3部
6部
6部
50部

【表1】表1

	自己分散型カーボンブラック			
	界面の親水性基	平均粒子径 (A) (nm)	黒色度指数 (B)	(B) / (A)
実施例 1	- COONa	26	160	6.15
実施例 2	- COONa	25	160	6.4
比較例 1	- COONa	54	95	1.76
比較例 2	- COONa	29	130	4.48

【0057】〔評価〕上記の表1にまとめた実施例及び比較例で得られたインク1～4を、BC-21カートリッジ（キヤノン製）に充填し、これを記録信号に応じた熱エネルギーをインクに付与することによりインクを吐出させるオンデマンド型マルチ記録ヘッドを有するインクジェット記録装置BJC-4000（キヤノン製）を用いて下記の評価を行った。その結果を表2に示す。

【0058】（1）黒ベタ画像の濃度

ゼロックス製の4024PAPER（普通紙）に上記各インクでベタ画像を印字し、その濃度を目視により評価した。

○：黒ベタ画像が充分黒い

△：黒ベタ画像がやや薄い

×：黒ベタ画像が薄い

【0059】（2）保存安定性

100mlのインクを100mlのショット社製のガラス瓶に入れ、60℃の恒温槽に1ヶ月放置した後のインクの状態を目視により評価し、又、そのインクを上記BC-21カートリッジに充填し、BJC-4000を用いて印字を行い、その画像の濃度を目視により評価した。

○：瓶の底に付着物も無く、印字しても保存前とO.D.値に特に差がない

△：瓶の底に付着物は無いが、印字すると保存前とO.D.値が異なる

×：瓶の底に付着物があるか、又は印字すると保存前とO.D.値が大きく異なる。

【0060】

〔表2〕表2：評価結果（実施例及び比較例）

	黒ベタ画像の濃度	保存安定性
実施例1	○	○
実施例2	○	○
比較例1	△	×
比較例2	△	△

【0061】

〔発明の効果〕カーボンブラックを色材とするインクでありながら、インクジェット記録に用いた場合に、印字

濃度が高く、印字品位が良好で、且つ、完全耐水、完全耐光性を満たした画像特性に優れる画像が得られ、更に、インクの保存安定性に優れ、同時に、目詰まりを生じることなく、安定吐出を行うことができる水性顔料インク、該インクを用いたインクジェット記録方法及びインクジェット記録装置が提供される。

〔図面の簡単な説明〕

〔図1〕インクジェット記録装置のヘッドの一例を示す縦断面図である。

〔図2〕インクジェット記録装置のヘッドの一例を示す横断面図である。

〔図3〕図1に示したヘッドをマルチ化したヘッドの外観斜視図である。

〔図4〕インクジェット記録装置の一例を示す概略斜視図である。

〔図5〕インクカートリッジの一例を示す縦断面図である。

〔図6〕記録ユニットの一例を示す斜視図である。

〔図7〕インクジェット記録ヘッドの別の構成例を示す概略断面図である。

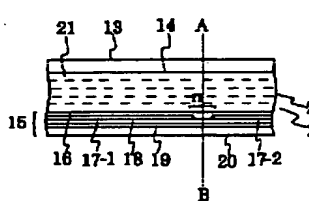
〔符号の説明〕

- 13：ヘッド
- 14：インク溝
- 15：発熱ヘッド
- 16：保護膜
- 17-1、17-2：電極
- 18：発熱抵抗体層
- 19：蓄熱層
- 20：基板
- 21：インク
- 22：吐出オリフィス（微細孔）
- 23：メニスカス
- 24：インク滴
- 25：被記録材
- 26：マルチ溝
- 27：ガラス板
- 28：発熱ヘッド
- 40：インク袋
- 42：栓
- 44：インク吸収体

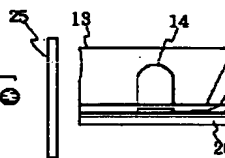
45 : インクカートリッジ
 51 : 給紙部
 52 : 紙送りローラー
 53 : 排紙ローラー
 61 : ブレード
 62 : キャップ
 63 : インク吸収体
 64 : 吐出回復部
 65 : 記録ヘッド
 66 : キャリッジ
 67 : ガイド軸

68 : モーター
 69 : ベルト
 70 : 記録ユニット
 71 : ヘッド部
 72 : 大気連通口
 80 : インク流路
 81 : オリフィスプレート
 82 : 振動板
 83 : 圧電素子
 84 : 基板
 85 : 吐出口

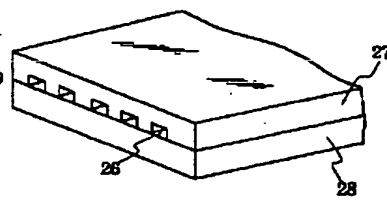
【図1】



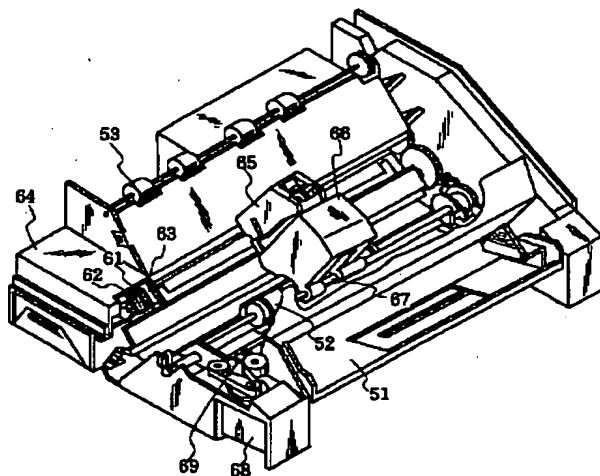
【図2】



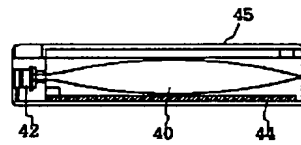
【図3】



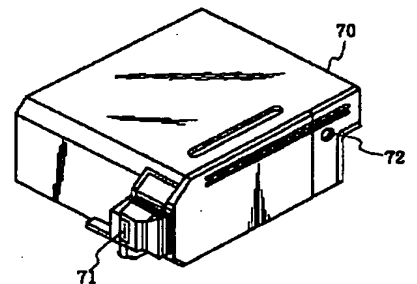
【図4】



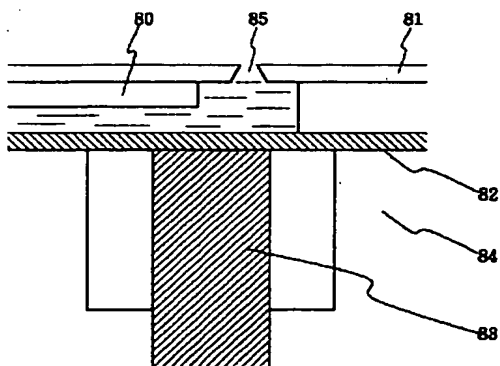
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 服部 能史
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャ
ノン株式会社内

(72)発明者 葛城 隆司
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャ
ノン株式会社内